



تهیه پوشش کنترل حرارتی سیلیکون سیاه و بررسی اثر اکسیژن اتمی بر روی آن

سید مسعود برکت^۱، رضا شجاع رضوی^۲، سعید باستانی^۳

- ۱- کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، شاهین شهر، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۸۳۱۴۵/۱۱۵
 - ۲- استادیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، شاهین شهر، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۸۳۱۴۵/۱۱۵
 - ۳- استادیار، گروه پژوهشی علوم و فناوری چاپ، مؤسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴
 - ۴- قطب علمی رنگ، مؤسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴
- تاریخ دریافت: ۹۰/۳/۱۶ تاریخ پذیرش: ۹۰/۹/۲۰ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۱/۶/۲۰

چکیده

اثرات مخرب اکسیژن اتمی روی مواد مختلف به طور گسترده در سال‌های اخیر به وسیله پرواز و آزمایش‌های شبیه‌سازی آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفته است. برهم‌کنش اکسیژن اتمی با مواد ممکن است سبب سایش سطح، تغییر در ترکیب شیمیایی، ریخت سطح، خواص نوری و تشکیل ذرات و آلودگی مولکولی در سطح فضاپیما شود. پوشش‌های سفید و سیاه سیلیکون به طور گسترده برای محافظت از سطوح فضاپیما مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این تحقیق ابتدا پوشش کنترل حرارتی RTV-MB از پلیمر پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان، عامل شبکه‌ساز اکسی‌سیلیان و رنگدانه کربن سیاه ساخته شد و سپس اثرات اکسیژن اتمی روی کاهش جرم، ترکیب شیمیایی، ریخت سطح و خواص نوری توسط FTIR، XRD، SEM، EDS، AFM، اسپکترومتر رفلکتومتر و رفلکتومتر زیر قرمز بررسی شد. نتایج نشان داد این پوشش صرفاً در سطح خود دچار تغییر در ترکیب شیمیایی شده که این تغییر با تشکیل لایه محافظ SiO_2 همراه است. تشکیل این لایه سبب محافظت از پوشش در برابر اثرات مخرب اکسیژن اتمی در محیط LEO می‌گردد. بنابراین این پوشش می‌تواند به عنوان یک پوشش کنترل حرارتی در محیط LEO استفاده گردد.

واژه‌های کلیدی: اکسیژن اتمی، پوشش کنترل حرارتی سیاه، پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان، مدار نزدیک زمین (LEO)، ماهواره.

Preparation of a Black Silicone Thermal Control Coating and the Effect of Atomic Oxygen on the Coating

S. M. Barekat¹, R. Sh. Razavi^{*1}, S. Bastani^{2,3}

¹ Department of Materials Engineering, Maleke-ashtar University of Technology, P.O.Box: 83145-115, shahin shahr, Isfahan, Iran.

² Department of Printing Science & Technology, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

³ Center of Excellence for Color Science and Technology, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

Received: 06-06-2011

Accepted: 11-12-2011

Available online: 10-09-2012

Abstract

The effects of atomic oxygen on various materials have been widely investigated in recent years by in-flight and laboratory simulation experiments. The interaction of atomic oxygen with materials may result in surface erosion, changes in chemical composition and surface morphology, changes in optical properties, and formation of particulate and molecular contamination of the spacecraft surfaces. White and black silicon coatings were widely used in space applications, such as protection of underlying organic material or as thermal control coatings. In this study, poly dimethyl siloxane, oxime silan and carbon black were used to make RTV-MB thermal control coating. The effect of atomic oxygen on surface erosion, chemical composition, surface morphology and optical properties of this coating were investigated by FTIR, SEM, EDS, XRD, AFM, spectrophotometer and portable infrared reflectometer. The results showed that exposure of RTV-MB coating to atomic oxygen, causes the near surface to lose its organic components and form SiO_2 , which acts as a protection layer and slows further oxidation. Therefore, RTV-MB coating can provide sufficient erosion resistant to atomic oxygen attacks in LEO. J. Color Sci. Tech. 6(2012), 181-190 © Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Atomic oxygen, Thermal control coatings, Polydimethylsiloxane, Low earth orbit, Spacecraft.

۱- مقدمه

فضاپیمایی که در مدار نزدیک زمین^۱ (LEO) یعنی در محدوده ۱۰۰۰-۱۵۰ Km قرار می‌گیرند؛ در خلاء کامل قرار ندارند. شاتل‌های فضایی، پایگاه‌های فضایی بین‌المللی و بسیاری از ماهواره‌ها در این محدوده هستند. حضور اتمسفر رقیق در این محدوده همراه با نور خورشید سبب ایجاد اکسیژن اتمی با غلظت کم می‌گردد. اتمسفر LEO اصولاً شامل ۸۰ درصد اکسیژن اتمی همراه با ۲۰ درصد مولکول‌های نیتروژن است. اما سرعت بالای حرکت فضاپیماها (حدود ۸ Km/s) باعث می‌شود که چگالی بالایی از اکسیژن اتمی با انرژی انتقالی مؤثر ۵ eV به سطح فضاپیما برخورد کند. شار اکسیژن اتمی به وسیله عواملی مانند ارتفاع، انحراف مدار، فعالیت خورشیدی و زمان روز تعیین می‌شود. در ماموریت‌های کوتاه مدت نرخ واکنش بین اکسیژن اتمی با مواد سفینه فضایی بسیار کم و اثر آن بر روی مواد ناچیز است. اما در ماموریت‌های طولانی مدت نرخ اکسایش و تخریب مواد بسیار مهم است [۱-۳].

اثرات اکسیژن اتمی بر روی مواد مختلف به طور گسترده در سال‌های اخیر به وسیله پرواز و آزمایشات شبیه‌سازی زمینی مورد بررسی قرار گرفته است [۱،۲]. اطلاعات فراهم شده از این آزمایشات برای انتخاب مواد، برای ماموریت‌های آینده استفاده می‌شود. اثر اکسیژن اتمی بر روی مواد سبب سایش سطح، تغییر در ترکیب شیمیایی، ریخت سطح، خواص نوری و تشکیل ذرات و آلودگی مولکولی در سطح فضاپیما می‌شود [۲].

با توجه به اثرات زیان‌بار اکسیژن اتمی بر روی مواد، انتخاب مواد مقاوم به اکسیژن اتمی و یا استفاده از پوشش‌های مقاوم سطحی بسیار متداول است. پلیمرهای سیلیکونی برای کاربردهای فضایی بسیار به کار می‌روند. نرخ سایش ناشی از اکسیژن اتمی برای این پلیمرها نسبت به کپتون^۲ حدود صد برابر کمتر است. پلیمرهای سیلیکونی وقتی در برابر اکسیژن اتمی قرار می‌گیرند؛ اجزاء آلی آنها در سطح کاهش یافته و یک لایه غیرآلی محافظ با ترکیب SiO_x بر روی آنها تشکیل می‌شود. این لایه محافظ سبب کاهش اکسایش و تخریب مواد زیرلایه می‌گردد. این خاصیت سبب شده است از پلیمرهای سیلیکونی به عنوان یک پوشش محافظ استفاده شود. از جمله می‌توان به پوشش‌های سفید و سیلیکون سیاه که دارای کاربرد فراوان در صنایع فضایی هستند اشاره کرد [۲، ۴].

اثر اکسیژن اتمی بر روی پوشش‌های کنترل حرارتی سفید و سیلیکون سیاه و پلی‌پورتان نشان می‌دهد، پوشش‌های پلی‌پورتان به دلیل حضور پیوندهای C-C با انرژی پیوند ۳۰۶,۷ KJ/mol بیشتر از پوشش‌های سیلیکونی که دارای پیوند Si-O با انرژی پیوند ۷۹۷,۵ KJ/mol هستند تخریب می‌گردند [۴].

به طور کلی حتی افزودن ترکیبات حاوی عنصر سیلیکون به پلیمرهای مختلف از جمله کپتون نیز سبب بهبود مقاومت این مواد در برابر اکسیژن اتمی می‌گردد [۵-۹]. پوشش‌های کنترل حرارتی سیلیکونی یا پلیمرهای حاوی ترکیبات سیلیکون، در اثر قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی اجزاء آلی کربنی در سطح آنها کاهش می‌یابد. و سیلیکون سطح اکسید شده و از استوکیومتری Si_2O_3 به استوکیومتری خیلی نزدیک به SiO_2 تبدیل می‌شود. بررسی EDS^۳ و XPS^۴ از سطح این نمونه‌ها نشان می‌دهد درصد کربن کاهش یافته و درصد اکسیژن و سیلیسیم افزایش می‌یابد و نسبت غلظت اتم اکسیژن به سیلیسیم به مقدار ۲ نزدیک می‌گردد [۵، ۶]. همچنین تصاویر میکروسکوپی و تصاویر AFM^۵ از سطح نمونه تغییر در توپوگرافی سطح را نشان می‌دهد [۶]. تشکیل لایه SiO_2 علاوه بر بهبود مقاومت به اکسیژن اتمی سبب بهبود مقاومت به پرتو پروتونی نیز می‌گردد [۱۰]. با وجود محاسن ذکر شده برای لایه SiO_2 تشکیل شده، عیوبی نیز در سطح نمونه ایجاد می‌گردد. چسبندگی ضعیف، ضریب انبساط حرارتی غیریکسان بین این لایه و لایه زیرین سبب افزایش تخریب سطحی و ایجاد آلودگی بر روی سایر اجزا فضاپیما می‌گردد [۲].

در این تحقیق از یک ترکیب جدید برای تهیه پوشش کنترل حرارتی سیلیکون سیاه استفاده شده است. استفاده از پلیمر سیلیکونی با انتهای هیدروکسیل و پخت آن با شبکه‌ساز اکسیژن سیلان جهت ساخت پوشش کنترل حرارتی به منظور کاربرد در فضا برای اولین بار در این تحقیق استفاده شده است. رنگدانه استفاده شده در این تحقیق ساختار اسفنجی متخلخل دارد. این رنگدانه به دلیل اندازه بزرگ‌تر دانه‌ها، دارای ذرات با حجم مؤثر بیشتری بوده و به همین دلیل گسترش و پخش‌شدگی آن افزایش می‌یابد. به همین دلیل مسیر جریان بارگیری بین‌دانه‌ای این رنگدانه مناسب و تماس و ارتباط بین‌دانه‌ای بیشتر خواهد بود. در این تحقیق برای اولین بار از این ذرات کربن سیاه در ساخت پوشش استفاده شده است. پوشش تولید شده در این تحقیق در محیط شبیه‌سازی اکسیژن اتمی قرار گرفته و به صورت جامع اثر اکسیژن اتمی بر روی ترکیب شیمیایی، ریخت سطح، خواص نوری- حرارتی آن بررسی شده است که این بررسی همه جانبه در سایر مقالات مشابه قابل مشاهده نمی‌باشد. از طرف دیگر تولید پوشش کنترل حرارتی سیلیکون سیاه در این تحقیق، گامی بلند در جهت بومی‌سازی دانش فنی تولید و اعمال پوشش کنترل حرارتی بر روی اعضاء خارجی ماهواره در داخل ایران بوده و یک دستاورد بزرگ علمی در زمینه تحقیقات فضایی است و می‌تواند افق‌های روشنی را برای تولید این نوع پوشش‌ها در داخل کشور فراهم نماید. انجام آزمون فضایی شبیه‌سازی محیط اکسیژن اتمی مطابق با استاندارد برای اولین

3- Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

4- X-ray photoelectron spectroscopy

5- Atomic Force Microscopy

1- Low Earth Orbit

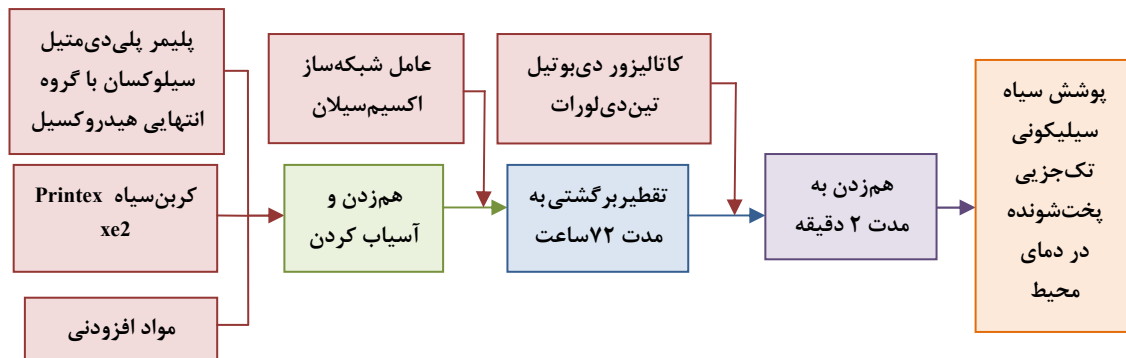
2-Kapton

۲- روش کار

به منظور ساخت پوشش، ابتدا کربن سیاه Printex xe2 و آنتی‌ترای‌یو به پلیمر پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان اضافه شده و برای مدت ۲ ساعت فرایند آسیاب با دور آسیاب ۸۰۰ دور در دقیقه انجام گرفت. لازم به ذکر است کربن سیاه قبل از استفاده به منظور حذف رطوبت به مدت ۲ ساعت در آن با درجه حرارت 100°C خشک شد. مخلوط پلیمر، کربن سیاه و حلال زایلن^۱ که از آسیاب حاصل شده است، با عامل شبکه‌ساز اکسیم‌سیلان ترکیب شده و برای ۷۲ ساعت در $80-70^{\circ}\text{C}$ به آهستگی تحت تقطیر برگشتی قرار گرفت. سپس کاتالیزور به مخلوط فوق اضافه شده و توسط هم‌زن با سرعت ۵۰۰ دور بر دقیقه و به مدت ۲ دقیقه در کل رزین پراکنده شد. از شبکه‌ساز، کاتالیزور و کربن سیاه به ترتیب با مقادیر ۸ درصد، ۰٫۶ درصد و ۴ درصد نسبت به وزن پلیمر جهت ساخت پوشش RTV-1 استفاده شد. پس از تهیه رزین به منظور جداسازی کاتالیزور و سایر اجزا، رزین تحت فرآیند تقطیر در خلا 0.5 Torr قرار گرفت. در شکل ۱ فلوجارت مراحل ساخت این پوشش کنترل حرارتی نشان داده شده است.

زیرآیندهای آلومینیومی مطابق استاندارد ASTM D1730-03 تحت فرآیند آندایزینگ قرار گرفت. ابتدا آستری DOWCORNING1200 توسط پیستوله بر روی نمونه‌ها با ضخامت $10-5\ \mu\text{m}$ پاشش شده سپس پوشش با ضخامت حدود $75\ \mu\text{m}$ بر روی آن پاشش گردید. نمونه‌ها با توجه به سازوکار پخت پوشش‌های سیلیکونی تک‌جزیی پخت‌شونده به مدت ۲۰ روز در دمای 50°C و رطوبت ۷۰ درصد قرار داده شد، تا پوشش کاملاً پخت گردد. پوشش تولید شده با عنوان RTV-MB نام‌گذاری گردید.

- 1- Poly Dimethyl Siloxane
- 2- Methyl Tris (2-Butanone Oxino) Silane
- 3- DibutylTin Dilaurate
- 4- Gelest
- 5- Degussa
- 6- Dow Corning
- 7- Xylene



شکل ۱: فلوجارت مراحل تهیه رنگ سیلیکون سیاه تک‌جزیی پخت‌شونده در دمای محیط.

بار در ایران، در این تحقیق انجام گرفته است. به نظر می‌رسد تحقیق حاضر، ایران را در بین معدود کشورهای تولید کننده پوشش‌های کنترل حرارتی برای کاربرد در محیط فضا قرار دهد. هزینه بالا و دسترسی محدود به آزمایشات پرواز، استفاده از آزمون‌های شبیه‌سازی محیط فضا را متداول کرده است. تجهیزات شبیه‌سازی زمینی مختلفی برای مطالعه تخریب مواد تحت تأثیر اکسیژن اتمی شامل منابع پلاسمای DC و RF، منابع انفجار لیزری و فراصوت استفاده می‌شود [۲]. در این تحقیق پوشش تولید شده و اثرات اکسیژن اتمی بر روی کاهش جرم، ترکیب شیمیایی، ساختار سطح و خواص نوری پوشش، بررسی شد. نتایج از مقاومت بالای این پوشش در برابر اکسیژن اتمی حکایت دارد.

بخش تجربی

۱- مواد

در این تحقیق از پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان^۱ با گروه انتهای هیدروکسیل با وزن مولکولی ۱۸۰۰۰، عامل شبکه‌ساز اکسیم‌سیلان متیل‌تریس (۲-بوتانون‌اکسینو) سیلان^۲ و کاتالیزور دی‌بوتیل‌تین دی‌لورات^۳ همگی محصول شرکت جیلست^۴ آمریکا، به منظور ساخت رزین RTV-1 به عنوان رنگ پایه پوشش کنترل حرارتی سیلیکون سیاه استفاده شد. از رنگدانه کربن سیاه با نام تجاری Printex xe2 محصول شرکت دگوسای^۵ آلمان، آنتی‌ترای‌یو محصول شرکت بی‌وای کی آلمان به عنوان ترک‌کننده و پخش‌کننده رنگدانه و از آستری DOWCORNING1200 محصول شرکت دوکورنیگ^۶ آمریکا به منظور بهبود چسبندگی پوشش سیلیکونی به زیرآیند آلومینیومی در ساخت پوشش استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

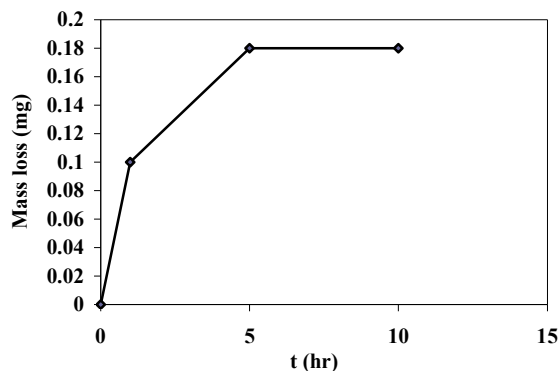
۳-۱- بازده سایش^۸

به منظور تعیین بازده سایش، نمونه‌ها در سه زمان ۱، ۵ و ۱۰ ساعت تحت اکسیژن اتمی قرار گرفت. در هر مرحله کاهش وزن انجام گرفته در نمونه در اثر قرارگیری در معرض اکسیژن اتمی اندازه‌گیری شد. در شکل ۲ نیز تغییرات وزن نمونه‌ها بر حسب مدت زمان قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی نشان داده شده است.

همان‌گونه که ملاحظه می‌شود؛ با افزایش زمان قرارگیری ابتدا نرخ سایش بالا است ولی با گذشت زمان تقریباً تغییرات در میزان کاهش جرم ثابت باقی می‌ماند. سایر تحقیقات نیز چنین روند کاهش جرمی را نشان می‌دهد. داو^۹ و همکارانش نشان دادند که کاهش جرم در پوشش پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان بدون هیچ‌گونه رنگدانه یا عامل افزودنی دیگر، حدود ۰,۱۸ mg است. از طرفی نرخ کاهش جرم در پوشش سیلیکونی در ابتدای آزمون بالاتر بوده در حالی که نرخ کاهش جرم با گذشت زمان کاهش یافته است [۱۱].

در پوشش‌های سیلیکونی، اجزاء آلی در ابتدای قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی، ضمن واکنش با اکسیژن اتمی به صورت گونه‌های فرار CO₂، CO، H₂ و H₂O از سطح نمونه خارج می‌شوند. با افزایش درصد Si و O لایه SiO₂ فشرده در سطح تشکیل می‌گردد [۲، ۱۱]. این لایه از سطح و از پلیمر زیرسطح در برابر حمله اکسیژن اتمی محافظت می‌کند [۲، ۵، ۶، ۱۱، ۱۲].

به نظر می‌رسد در پوشش سیلیکونی RTV-MB ابتدا گروه‌های آلی متیل موجود بر روی اتم‌های Si با تشکیل گونه‌های فرار CO₂، CO، H₂ و H₂O از سطح پلیمر خارج می‌گردند. سپس با تشکیل لایه SiO₂، این لایه از پوشش محافظت می‌نماید و مانع از انجام واکنش بیشتر بین اجزاء آلی و اکسیژن اتمی می‌گردد. بنابراین نرخ سایش با گذشت زمان کاهش یافته و در ضمن جرم کاهش یافته در کل نیز نسبت به نمونه‌های دیگر بسیار کمتر است.



شکل ۲: تغییرات وزن نمونه‌ها بر حسب مدت زمان قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی.

8- Erosion Yield

9- Duo

به منظور شبیه‌سازی محیط اکسیژن اتمی از دستگاه پلاسمای DC مجهز به جریان سنج مدل Ossicine Orobiche ساخت شرکت پونرنیکا^۱ ایتالیا با دقت ۰,۱ ml/min استفاده شد. نمونه‌ها در دستگاه پلاسمای DC ساخت شرکت پلاسمافن ایران با بسامد ۱۲۰۰ Hz، فشار محفظه Torr^{-۲} ۵×۱۰^{-۲}، دمای ۲۳-۴۵ °C و جریان گاز اکسیژن ۰,۱ nL/min به مدت زمان ۱، ۵ و ۱۰ ساعت قرار گرفتند. آزمون اکسیژن اتمی مطابق با استاندارد ASTM E 2089-00 و با مشخصاتی شامل انرژی جنبشی ۵,۴ eV و شار در حدود ۱,۶×۱۰^{۲۱} atom/cm².s انجام گرفت. به منظور بررسی تغییرات ایجاد شده در ترکیب شیمیایی سطوح از طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه^۲ (FT-IR) مدل FT/IR-6300 ساخت شرکت جاسکو ژاپن با وضوح ۱۶ cm^{-۱} در محدوده ۴۰۰-۴۰۰۰ cm^{-۱} استفاده شد. با توجه به اینکه هر دو نمونه بر روی زیرآیند آلومینیومی پوشش داده شده است و امکان جداسازی پوشش از زیرآیند نیز اصلاً وجود نداشت، بنابراین از ATR-FTIR^۳ به منظور ارزیابی استفاده شد. از دستگاه پراش پرتو X مدل Advance D8 ساخت شرکت بروکر آلمان به صورت زاویه کم با منبع تابش CuKα (40 kV, 40 mA, λ= 0.154 nm) با سرعت ۲ درجه در دقیقه و در گستره ۲θ=۱-۶۰° استفاده گردید. برای بررسی ترکیب عناصر موجود بر روی سطح از دستگاه EDS مدل JSM 5410LV JEOL با انرژی اولیه ۲۵ کیلو الکترون ولت متصل به میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. به منظور بررسی ساختار نمونه‌ها قبل و پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی از میکروسکوپ نیروی اتمی مدل DS95-200-E ساخت هلند با سطوح اسکن شده ۵۰۰×۵۰۰ nm و ۱×۱ μm با حالت اسکن AC، بسامد ۲۵۷ Hz و نیروی ثابت ۴۲ N همچنین از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۵ (SEM)، مدل XL30 ساخت شرکت فیلیپس هلند با ولتاژ تقریباً ۱۰ تا ۲۰ ولت استفاده گردید. پوشش‌دهی طلا (قبل از مشاهده زیر میکروسکوپ) نیز به وسیله دستگاه لایه‌گذاری مدل SCD005 ساخت شرکت بالتک سوئیس انجام شد. به منظور وزن کردن نمونه قبل و بعد از آزمون اکسیژن اتمی از ترازوی A&D مدل GR202 دقت پنج رقم اعشار استفاده شد. همچنین از دستگاه‌های اسپکتروفلکتومتر^۶ و رفلکتومتر زیر قرمز^۷ برای بررسی خواص نوری- حرارتی نمونه مطابق استانداردهای ASTM E903-96 و ASTM E408-71 استفاده گردید.

1- Ponernica

2- Fourier-Transform Infrared Spectroscopy

3-Attenuated Total Reflection Fourier-Transform Infrared Spectroscopy

4- X-ray Diffraction

5- Scanning Electron Microscopy

6- Spectroreflectometer

7- Infrared Reflectometer

همان گونه که ملاحظه می شود؛ شدت پیک های مربوط به ارتعاش کششی Si-C و نوسانی CH₃ (rocking) (۸۰۰ و ۸۶۵،۸ cm⁻¹)، ارتعاش کششی متقارن -CH₃ و تغییر شکل SiCH₃ (۱۲۶۱،۲ cm⁻¹) و ارتعاش کششی غیرمتقارن -CH₃ و تغییر شکل SiCH₃ (۱۴۱۰،۷ cm⁻¹) پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی کاهش یافته است. در حالی که شدت پیوندهای متقارن Si-O-Si (۱۰۲۳ cm⁻¹)، تغییری نکرده است. پیک های جذبی پهن در ۳۵۰۰ و ۱۶۵۰ cm⁻¹ پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی بر روی نمودار ظاهر شده است. که مربوط به پیوندهای Si-OH و H₂O است.

داو و همکارانش طیف FTIR از پوشش PDMS/SiO₂(20%) را قبل و پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی بررسی کردند. نتایج بررسی های آنها نشان داد که پیک های مربوط به پیوندهای CH₃ در پوشش تضعیف و یا حتی ظاهر نشده اند. زیرا پیوندهای کربن و هیدروژن در پوشش، با اکسیژن اتمی واکنش داده و گونه های فرار CO₂، CO، H₂ و H₂O تشکیل شده است. پیک های پهن Si-OH و H₂O در طیف FTIR آنها ظاهر گردیده است. همچنین پیک های مربوط به پیوندهای غیرمتقارن Si-O-Si کمی جابجا شده اند [۱۱]. نتایج آنها مشابه نتایج تحقیق حاضر است.

منتون^۱ و همکارانش به بررسی واکنش بین اکسیژن اتمی با اجزای هیدروکربن پرداختند. نتایج تحقیقات آنها نشان می دهد که در اثر برخورد اکسیژن اتمی با هیدروکربن هایی نظیر متیل، اتم اکسیژن با اتم کربن واکنش داده و اتم هیدروژن آزاد می گردد. در ادامه اکسیدهای فرار نظیر CO₂ و CO تشکیل می گردد. اتم های هیدروژن با اتم اکسیژن واکنش داده و گروه های OH در پیوند با سیلیسیم یا مولکول های H₂O را تشکیل می دهند [۱۵]. بنابراین حضور پیک های پهن با شدت ضعیف در طیف ATR-FTIR مربوط به پوشش بعد از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی دور از انتظار نخواهد بود.

به طور کلی نتایج بررسی طیف ATR-FTIR از پوشش نشان می دهد که گروه های آلی موجود در پوشش سیلیکونی با اکسیژن اتمی واکنش داده و به گازهای فرار تبدیل شده است. این نتایج با کاهش وزن رخ داده در پوشش که در قسمت قبلی به آن پرداخته شد؛ همخوانی دارد. از طرفی عدم تغییر در پیک مربوط به پیوند Si-O نشان می دهد اجزا غیرآلی پوشش سبب کاهش وزن در پوشش نمی باشند.

به منظور تعیین ترکیب شیمیایی عناصر در سطح پوشش RTV-MB قبل و پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی از آزمون EDS استفاده شد. غلظت هر عنصر قبل و پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی در سطح پوشش RTV-MB در جدول ۲ نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد غلظت اتم های کربن در پوشش پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی کاهش یافته است. در حالی که غلظت عناصر سیلیسیم و اکسیژن افزایش یافته اند.

برای محاسبه بازده سایشی E_s برحسب cm³/atom از رابطه ۱ استفاده می شود:

$$E_s = \frac{\Delta M_s}{A_s P_s F_k} \quad (1)$$

در این معادله ΔM_s کاهش جرم نمونه بر حسب گرم، A_s سطح در تماس بر حسب cm²، P_s چگالی نمونه شاهد بر حسب gr/cm³ و F_k جریان مؤثر بر حسب atom/cm² است [۱۳]. در این تحقیق از کیتون نوع H به عنوان نمونه شاهد استفاده شد. همچنین از F_k و P_s به ترتیب با مقادیر ۱،۴۲۷ gr/cm³ و ۱۰^{۲۱} atom/cm² در محاسبات استفاده گردید. با تعیین E_s می توان کاهش ضخامت رخ داده در نمونه را در هر شرایط محیطی فضایی تعیین نمود. هر چقدر E_s کمتر باشد، مقاومت ماده در محیط اکسیژن اتمی بیشتر است [۱۴].

در جدول ۱ بازده سایشی پوشش کنترل حرارتی RTV-MB همراه با بازده سایشی چند نوع پلیمر و پوشش کنترل حرارتی معروف، که کاربرد فضایی فراوانی دارند، مشخص شده است. مقایسه نتایج نشان می دهد؛ حد سایشی پوشش RTV-MB بسیار کمتر از سایر نمونه ها است. بنابراین RTV-MB ضمن مقاومت به اکسیژن اتمی بالا می تواند به عنوان پوشش مناسبی جهت محافظت از سایر اجزا در برابر اکسیژن اتمی استفاده گردد.

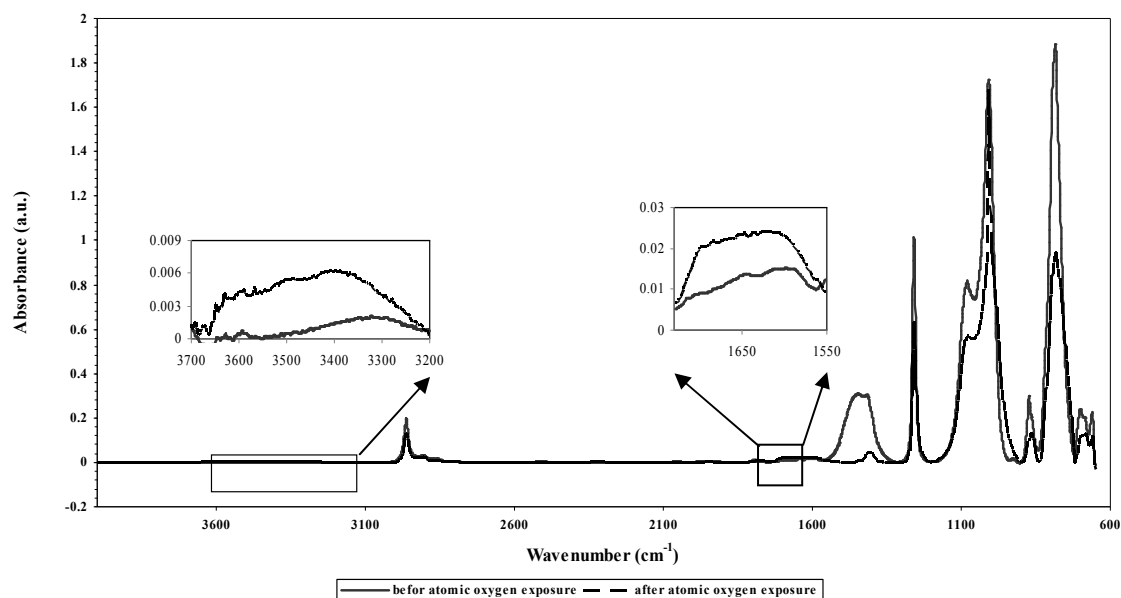
جدول ۱: بازده سایشی پوشش کنترل حرارتی RTV-MB به همراه بازده سایشی چند نوع پلیمر و پوشش کنترل حرارتی در برابر اکسیژن اتمی.

مراجع	بازده سایش (cm ³ /atom)	نوع ماده
	۵×۱۰ ^{-۲۷}	پوشش RTV-MB3
[۱۱ و ۱۳]	۳×۱۰ ^{-۲۴}	کیتون H
[۱۳]	۲،۸×۱۰ ^{-۲۴}	کیتون NH
[۱۳]	۳،۹۷×۱۰ ^{-۲۴}	پلی اتیلن (PE)
[۱۳]	۰،۳۳×۱۰ ^{-۲۴}	پروپیلن اتیلن (FEP)
[۱۲]	۵×۱۰ ^{-۲۶}	پوشش سیلیکونی S2
[۱۲]	۵×۱۰ ^{-۲۶}	پوشش سیلیکونی PGN 7991
[۱۲]	۴×۱۰ ^{-۲۶}	پوشش سیلیکونی PGN AS
[۱۲]	۵،۸×۱۰ ^{-۲۵}	پوشش پلی یورتان PUI
[۱۲]	۹،۴×۱۰ ^{-۲۵}	پوشش پلی یورتان PUC

۳-۲- اثر اکسیژن اتمی بر ترکیب شیمیایی

به منظور بررسی تغییرات ترکیب شیمیایی پوشش RTV-MB پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی از آزمون های ATR-FTIR، EDS و XRD با زاویه کم استفاده شد. در شکل ۳ طیف جذبی ATR-FTIR از سطح نمونه قبل و پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی نشان داده شده است.

1- Minton



شکل ۳: طیف جذبی ATR-FTIR از سطح نمونه قبل و پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی با زاویه ۴۵ درجه، بلور روی سلیسیم با وضوح 16 cm^{-1} در محدوده $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$.

تشکیل عوامل فرار CO و CO_2 است. همچنین کاهش غلظت اتم‌های کربن می‌تواند ناشی از واکنش رنگدانه کربن سیاه به کار رفته در پوشش با اکسیژن اتمی باشد. افزایش غلظت اتم‌های اکسیژن و سیلیسیم نشان دهنده تشکیل اجزاء غیر آلی در سطح پوشش می‌باشد. نتایج به دست آمده از آزمون EDS با نتایج کاهش وزن رخ داده در نمونه و همچنین نتایج ATR-FTIR هم‌خوانی دارد.

به منظور تشخیص فاز غیر آلی تشکیل شده احتمالی بر روی سطح پوشش RTV-MB از آنالیز پراش پرتو X با زاویه کم استفاده شد. آنالیز پراش پرتو X با زاویه کم به منظور آنالیز فازی لایه سطحی استفاده می‌شود. در شکل‌های ۴ و ۵ نمودارهای پراش پرتو X به ترتیب از سطح نمونه RTV-MB قبل از قرارگیری و پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی نشان داده شده است.

پیک پراش مربوط به رزین سیلیکونی پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان در $11.3^\circ = 2\theta$ در هر دو شکل دیده می‌شود. در شکل ۵ پیک پراش در $2.6^\circ = 2\theta$ دیده می‌شود. در حالی که این پیک در شکل ۴ دیده نمی‌شود. پیک پراش $2\theta = 2.66^\circ$ مربوط به فاز SiO_2 با ساختار بلوری مکعبی ساده می‌باشد [۱۶]. نتایج آزمون پراش پرتو X با زاویه کم نشان می‌دهد، فاز SiO_2 بر روی سطح پوشش RTV-MB در اثر قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی تشکیل شده است. تشکیل لایه SiO_2 بر روی سطح باعث حفاظت از لایه‌های زیرین شده و مقاومت به اکسیژن اتمی افزایش می‌یابد. تشکیل لایه SiO_2 در سطح پوشش بازده سایش و جرم کاهش یافته بسیار پایین پوشش RTV-MB را در اثر قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی توجیه می‌نماید.

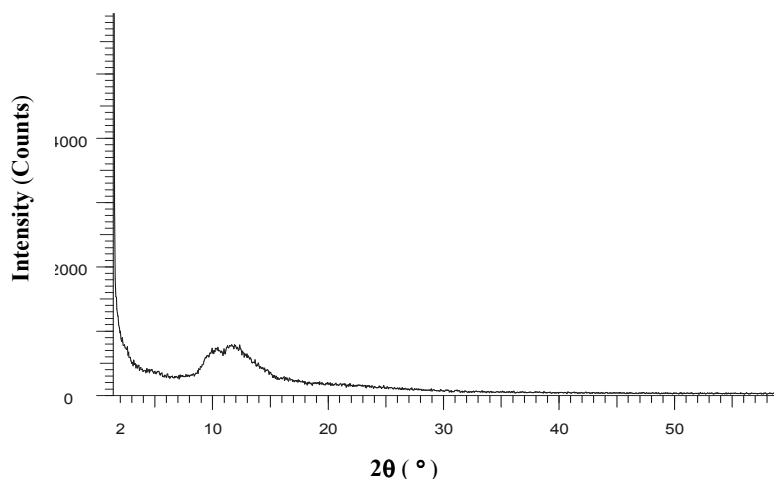
جدول ۲: غلظت هر عنصر قبل و پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی در سطح پوشش RTV-MB.

O/Si	درصد عناصر (Wt.%)			شرایط نمونه
	Si	C	O	
۱,۵	23 ± 1	41 ± 1	35 ± 1	قبل از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی
۱,۸	28 ± 1	22 ± 1	50 ± 1	پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی

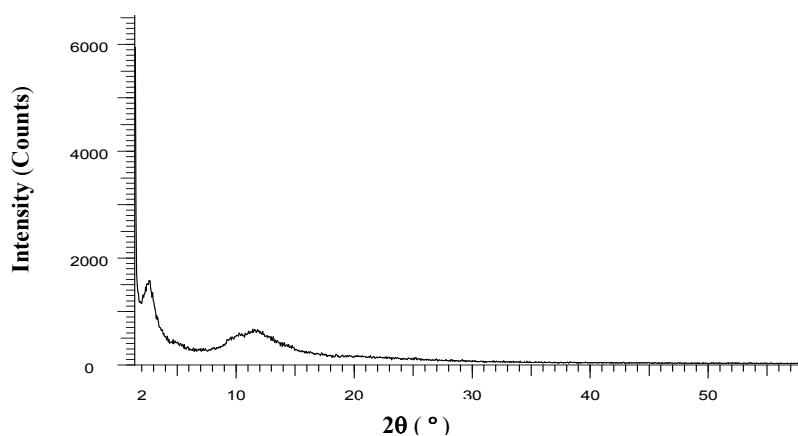
گازمن^۱ و همکارانش به بررسی اثر اکسیژن اتمی بر روی پوشش سیلیکونی سفید SCK5 محصول شرکت مپ فرانسه پرداختند. نتایج آزمون EDS و XPS از سطح این پوشش قبل و پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی نشان داد که غلظت اتم کربن در این پوشش کاهش یافته است. در حالی که غلظت اکسیژن افزایش یافته و هیچ تغییری در غلظت‌های اتمی Si، Ti، Zn و Sn موجود در پوشش رخ نداده است. مقایسه نتایج EDS و XPS آنها نشان می‌دهد که تغییرات عمده ایجاد شده به وسیله اکسیژن اتمی موضعی و در یک لایه نازک در نزدیک سطح اتفاق افتاده است [۱۲].

به نظر می‌رسد بخشی از کاهش غلظت اتم‌های کربن پس از قرارگیری پوشش RTV-MB در برابر اکسیژن اتمی همانند سایر تحقیقات انجام گرفته ناشی از واکنش گروه‌های آلی با اکسیژن اتمی و

^۱- Gouzman



شکل ۴: نمودار پراش پرتو X از سطح نمونه RTV-MB قبل از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی.



شکل ۵: نمودار پراش پرتو X از سطح نمونه RTV-MB پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی.

تشکیل شده در سطح این پوشش نشانی از لایه‌لایه شدن یا پوسته‌شدن پوشش دیده نشد [۱۲]. در پوشش RTV-MB با وجود تشکیل لایه SiO_2 در سطح آن، ترک خوردگی بر روی سطح ظاهر نگردیده است.

تصاویر AFM از سطح نمونه پوشش RTV-MB قبل و پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، توپوگرافی سطح پوشش پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی دچار تغییراتی شده است. زبری سطح توسط رابطه ۲ محاسبه می‌گردد:

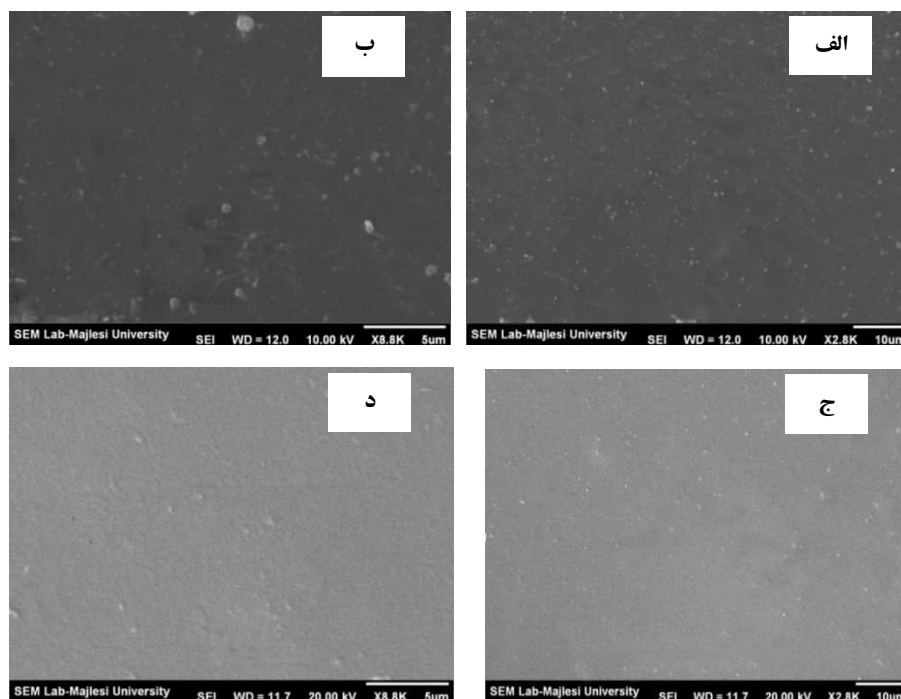
$$R_q = \left[\frac{\sum (Z_i - Z_{ave})^2}{N} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

در این رابطه، N تعداد نقاط اطلاعات، Z_i هر نقطه اطلاعات، Z_{ave} بیشینه ارتفاع در نقطه i و Z_{ave} متوسط همه ارتفاعات می‌باشد [۶].

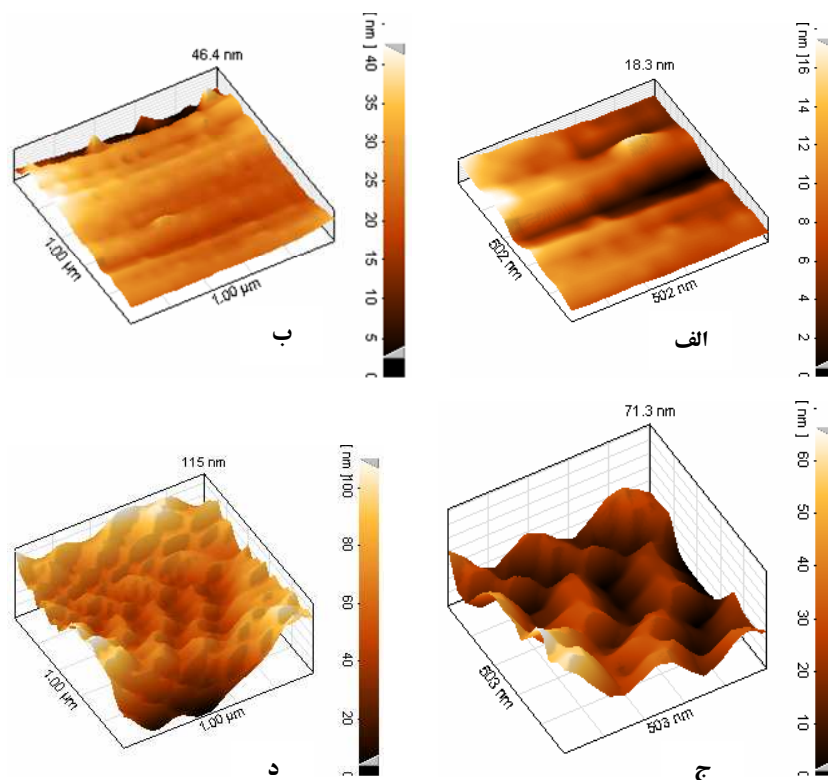
۳-۲- اثر اکسیژن اتمی بر ساختار سطح

به منظور بررسی تغییرات ساختار سطح پوشش RTV-MB در اثر اکسیژن اتمی از آزمون‌های SEM و AFM استفاده شد. در شکل ۶ تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح نمونه RTV-MB قبل و پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی نشان داده شده است. همان‌گونه که در تصاویر با بزرگ‌نمایی‌های مختلف مشخص است، پوشش RTV-MB پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی، در سطح خود دچار فرسایش ظاهری و یا ترک نشده است.

در تحقیقات قبلی دیده شده است که در بعضی موارد پوشش‌های سیلوکسان دچار ترک خوردگی می‌شوند. این ترک خوردگی در اثر تشکیل لایه SiO_2 بر روی سطح آنها می‌باشد [۵، ۱۱، ۱۲]. به عنوان نمونه، پوشش کنترل حرارتی سیلیکونی سفید SCK45 پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی دچار ترک‌هایی در سطح خود شده است. این ترک‌ها با چشم غیر مسلح دیده نمی‌شود. در ترک‌های



شکل ۶: تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح نمونه پوشش RTV-MB (الف) قبل از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی با بزرگنمایی ۲۸۰۰ برابر، (ب) قبل از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی با بزرگنمایی ۸۸۰۰ برابر، (ج) پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی با بزرگنمایی ۲۸۰۰ برابر و (د) پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی با بزرگنمایی ۸۸۰۰ برابر.



شکل ۷: تصاویر AFM از سطح نمونه پوشش RTV-MB (الف) قبل از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی (اسکن 500×500 nm)، (ب) قبل از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی (اسکن 1×1 μm)، (ج) پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی (اسکن 500×500 nm) و (د) پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی (اسکن 1×1 μm).

ضریب جذب و نشر و تغییرات رخ داده در آن‌ها برای پوشش RTV-MB قبل و پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی مشخص شده است. نتایج نشان می‌دهد، تغییرات ضریب جذب و نشر بعد از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی ناچیز می‌باشد. این عدم تغییر سبب می‌گردد که دمای تعادلی سازه‌های فضایی حتی با قرارگیری طولانی مدت در محیط اکسیژن اتمی ثابت باقی بماند. به نظر می‌رسد کاهش بسیار اندک در ضریب جذب و نشر ناشی از تغییرات زبری سطح در اثر قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی است.

در جدول ۴ ضریب جذب و نشر و تغییرات آنها در اثر قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی برای پوشش‌های کنترل حرارتی مختلف ساخته شده توسط شرکت‌های سازنده پوشش‌های کنترل حرارتی مشخص شده است. همان‌گونه که ملاحظه می‌کنید، تغییرات ضریب جذب و نشر در پوشش RTV-MB مشابه با سایر پوشش‌های کنترل حرارتی می‌باشد. تشکیل لایه SiO_2 بر روی سطح پوشش‌های سیلیکونی مانع از تخریب رزین سیلیکونی در این پوشش‌ها گردیده بنابراین ضریب جذب و نشر آنها تنزل نخواهد داشت [۱۷].

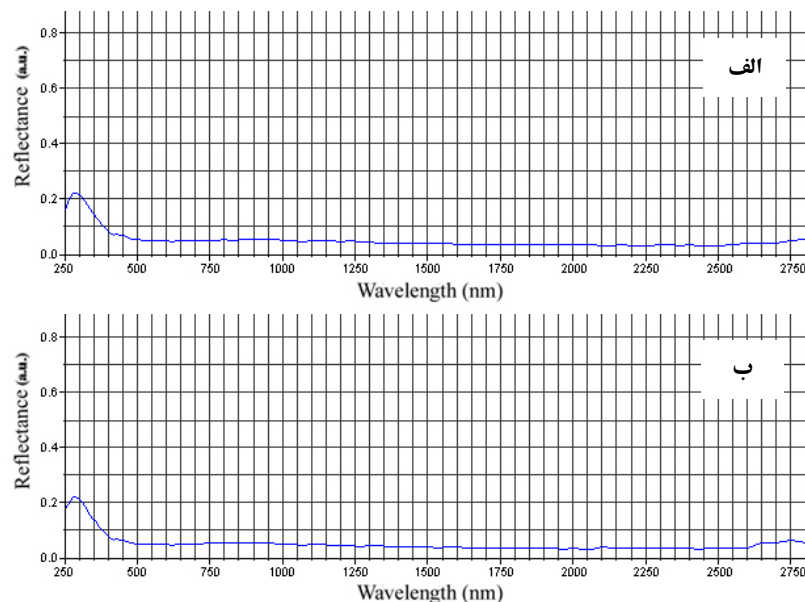
جدول ۳: مقادیر ضریب جذب و نشر و تغییرات آنها برای پوشش RTV-MB قبل و پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی.

شرایط نمونه	α_s	ϵ	$\Delta\alpha_s$	$\Delta\epsilon$
قبل از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی	۰,۹۵۵	۰,۹۲۰	-	-
پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی	۰,۹۴۴	۰,۹۱۸	-۰,۰۱۱	-۰,۰۰۲

زبری برای اسکن $1 \times 1 \mu\text{m}$ نمونه، قبل از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی برابر $6,44 \text{ nm}$ است. که بعد از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی به عدد $18,4 \text{ nm}$ افزایش یافته است. نتایج نشان می‌دهد که زبری سطح نمونه پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی افزایش یافته است. واکنش اجزاء آلی در سطح پوشش با اکسیژن اتمی سبب تشکیل اجزاء فرار می‌گردد. خروج این اجزاء سبب ایجاد جاهای خالی در سطح نمونه می‌شود [۶]. بنابراین زبری سطح تغییر می‌یابد. با این حال همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، تغییرات زبری سطح در پوشش کنترل حرارتی RTV-MB بسیار کم بوده و حدود چند نانومتر می‌باشد، در حالی که تغییر زبری سطح برای سایر مواد پلیمری متداول مانند کپتون بسیار بالا بوده و حدود چند صد نانومتر می‌باشد [۱۱، ۶]. به نظر می‌رسد در پوشش RTV-MB با تشکیل لایه SiO_2 بر روی سطح، از واکنش اجزاء آلی با اکسیژن اتمی جلوگیری به عمل می‌آید. بنابراین زبری سطح پس از تشکیل لایه SiO_2 بر روی سطح تغییر محسوسی نخواهد داشت. تغییر زبری سطح بر روی خواص نوری - حرارتی پوشش مؤثر است [۱۶]. تغییرات کم در زبری پوشش RTV-MB، از پایداری بالا و همچنین وجود کمترین تغییر در خواص این پوشش مخصوصاً خواص نوری - حرارتی آن در برابر اکسیژن اتمی حتی برای زمان‌های طولانی قرارگیری حکایت دارد.

۳-۴- اثر اکسیژن اتمی بر خواص نوری - حرارتی

نمودارهای انعکاس بر حسب طول موج برای نمونه‌ها قبل و پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی در شکل ۸ مشخص شده است. با توجه به این نمودارها ضریب جذب محاسبه می‌شود. در جدول ۳



شکل ۸: نمودارهای انعکاس بر حسب طول موج برای نمونه. الف) قبل و ب) پس از قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی.

۴- نتیجه گیری

به طور کلی نتایج بررسی اثر اکسیژن اتمی بر روی پوشش کنترل حرارتی RTV-MB نشان می‌دهد این پوشش صرفاً در سطح خود دچار تغییر در ترکیب شیمیایی می‌گردد که این تغییر با تشکیل لایه محافظ SiO_2 همراه است. تشکیل این لایه سبب محافظت از پوشش و در نتیجه باعث ایجاد کمترین تغییرات در ساختار و خواص پوشش نظیر خواص نوری- حرارتی آن می‌گردد. بنابراین می‌توان گفت پوشش کنترل حرارتی RTV-MB از مقاومت بالایی در برابر اثرات مخرب اکسیژن اتمی برخوردار بوده و می‌تواند به عنوان یک پوشش کنترل حرارتی در محیط LEO استفاده گردد و در ضمن ایجاد پایداری حرارتی و کنترل دمای سازه‌های فضایی از آنها در برابر اثرات مخرب اکسیژن اتمی در محیط LEO محافظت نماید.

جدول ۴: مقادیر تغییرات ضریب جذب و نشر در اثر قرارگیری در برابر اکسیژن اتمی برای پوشش‌های کنترل حرارتی مختلف ساخته شده توسط شرکت‌های سازنده پوشش‌های کنترل حرارتی.

نام تجاری	شرکت سازنده	ترکیب شیمیایی پوشش	$\Delta\alpha_s$	$\Delta\varepsilon$	مرجع
PNAS	MAP	رزین سیلیکونی + کربن سیاه	-۰,۰۱	۰,۰۰	[۴]
PGN7991	-	رزین سیلیکونی + کربن سیاه	-۰,۰۱	۰,۰۰	[۴]
S2	-	رزین سیلیکونی + کربن سیاه	-۰,۰۱	-۰,۰۱	[۴]
PU1	MAP	رزین پلی‌یورتان + کربن سیاه	۰,۰۰	+۰,۰۲	[۴]
PUC	MAP	رزین پلی‌یورتان + کربن سیاه	+۰,۰۲	+۰,۰۸	[۴]
EKOM-2	-	اکریلیک + کربن سیاه	-۰,۰۰۸	+۰,۰۲	[۱۸]

۵- مراجع

1. A. S. Chambers, I. L. Harris, G. T. Roberts, Reactions of spacecraft materials with fast atomic oxygen. *Mater. Lett.* 20(1996), 121-123.
2. E. Grossman, I. Gouzman, Space environment effects on polymers in low earth orbit. *Nucl. Instrum. Methods. B* 208(2003), 48-57.
3. G. Pippin, Space environments and induced damage mechanisms in materials. *Prog. Org. Coat.* 47(2003), 424-431.
4. S. Remaury, J. C. Guillaumon, P. Nabarra, Behavior thermal control coatings under oxygen and ultraviolet radiation. Protection of materials and structures from space environment. Volume 5, J. I. Kleiman, Z. Iskanderova, Kluwer academic publishers, 1th edition, 2003, 193-201.
5. A. L. Brunsvold, T. K. Minton, I. Gouzman, E. Grossman, R. Gonzalez, An investigation of the resistance of polyhedrad oligomeric silsesquioxane polyimide to atomic oxygen attack. *High. Perform. Polym.* 16(2004), 303-318.
6. I. Gouzman, E. Grossman, G. Lempart, Y. Noter, Y. Althshuler, Y. Lifshitz, Atomic oxygen durability of uncoated and coated high frequency circuit materials. *High. Perform. Polym.* 13(2001), 505-516.
7. K. Yokoto, S. Abe, M. Tagawa, Degradation property of commercially available Si-containing polyimide in simulated atomic oxygen environments for low earth orbit. *High. Perform. Polym.* 21(2009), 515-525.
8. L. J. Matienzo, F. D. Egitto, Transformation of polydimethylsiloxane thin surface films of SiO_x by UV/ozone treatment. Part II segregation and modification of doped polymer blends. *J. Master. Sci.* 41(2006), 6374-6384.
9. M. Tagawa, K. Yokota, Atomic oxygen induced polymer degradation phenomena in simulated LEO space environments. How do polymer reaction in a complicated space environment?. *Acta. Astronaut.* 62(2008), 203-211.
10. A. Houdayer, G. Gerny, J. E. Klemberg, G. Czeremuszkina, M. R. Wertheimer, MeV proton irradiations and atomic oxygen exposure of spacecraft materials with SiO_2 protective coatings. *Nucl. Instrum. Methods. B* 131(1997), 335-340.
11. S. Duo, M. Li, M. Zhu, Y. Zhou, Polydimethylsiloxane/silica hybrid coatings protecting kapton from atomic oxygen attack. *Mater. Chem. Phys.* 112(2008), 1093-1098.
12. I. Gouzman, E. Grossman, G. Lempart, Y. Noter, Y. Lifshitz, Ground testing of sck5 with silicone paint for LEO applications. Protection of materials and structures from space environment. Volume 5, J. I. Kleiman, Z. Iskanderova, Kluwer academic publishers, 1th edition, 2003, 203-216.
13. Standard practices for ground laboratory atomic oxygen interaction evaluation of materials for space applications, Annual Book of ASTM Standard, ASTM Standard, 15.03, E 2089-00, 2000.
14. E. Silverman, Space environmental effects on spacecraft : LEO materials selection guide. TRW space electronics groups, NASA contractor report 4661 part 1, California, 1995, 128-486.
15. T. M. Minton, D. J. Garton, H. Kinoshita, Hyperthermal reaction of oxygen atoms with saturated hydrocarbons. Protection of materials and structures from space environment. Volume 5, J. I. Kleiman, Z. Iskanderova, Kluwer academic publishers, 1th edition, 2003, 283-290.
16. J. Vartuli, K. Schmitt, C. Kresge, W. Roth, M. Leonowicz, S. McCullen, S. Hellring, J. Beck, J. Schlenker, D. Olson, E. Sheppard, Silicon oxide. JCPDS-00-050-0511 Card, (1994).
17. L. Kauder, Spacecraft thermal control coatings references. NASA, Goddard space flight center, 2005.
18. J. I. Kleiman, Y. Gudimenko, Z. A. Iskanderova, A. Grigorevski, M. Finckenor, D. Edwards, Simulated space environment exposure of surface-modified thermal control coatings. AIAA aerospace sciences meeting and exhibit, Reno, Nevada, 2004.